



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑧ **EP 0 344 961 B1**

⑩ **DE 689 04 597 T 2**

⑤ Int. Cl.⁵:
B 01 D 69/12
B 01 D 71/02

⑲	Deutsches Aktenzeichen:	689 04 597.2
⑳	Europäisches Aktenzeichen:	89 305 213.4
㉑	Europäischer Anmeldetag:	23. 5. 89
㉒	Erstveröffentlichung durch das EPA:	6. 12. 89
㉓	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	27. 1. 93
㉔	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	19. 5. 93

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④

24.05.88 GB 8812217

⑦③ Patentinhaber:

Ceramesh Ltd., Banbury, Oxon, GB

⑦④ Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Kolb, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ritter und Edler von
Fischern, B., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte; Nette, A.,
Rechtsanw., 8000 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

⑦② Erfinder:

Davidson, Alexander Philip, Shipston-on-Stour
Warwickshire CV36 5PG, GB; Thomas, Michael
Patrick, Milton Banbury Oxon OX15 4HH, GB

⑤④ Komposit-Membranen.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Eur päisches Patentübereink mmen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingebracht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 04 597 T 2

DE 689 04 597 T 2

EP. 89 305 213.457 635 u5/kt

BESCHREIBUNG

Diese Erfindung bezieht sich auf Compositmembranen, welche für Trennungs- und Filtrationsverfahren geeignet sind.

EP-A-242 208 beschreibt Compositmembranen, die einen porösen anorganischen Träger und einen mikroporösen anorganischen Film, der eine Oberfläche des Trägers überzieht, umfassen. Die betrachteten Träger sind aus Aluminiumoxid, insbesondere Lagen aus anodischem Aluminiumoxid. Derartige Compositmembranen besitzen die Vorteile chemischer Inaktivität, einer ziemlich einheitlichen Porengröße, daß sie im wesentlichen frei von Rissen oder kleinen Löchern sind, daß sie einen hohen Fluß aufweisen und kommerziell erfolgreich sind. Aber sie besitzen einige Nachteile: Sie sind etwas teuer und zerbrechlich; sie sind nicht plastisch deformierbar und können nicht leicht geformt werden; wenn Risse auftreten, besteht die Tendenz, daß sie sich ausbreiten; und es ist schwierig, sie beispielsweise an Filterträger zu befestigen. Aufgabe dieser Erfindung ist es, Compositmembranen zur Verfügung zu stellen, bei denen diese Nachteile vermindert sind oder nicht auftreten.

FR 2 550 953 und EP-A-188 950 beschreiben beide durchlässige Membranen, die durch Aufbringen eines Sols auf einen porösen Träger, Gelieren des Sols und Erhitzen des Gels gebildet sind. Beide Schriften erwähnen die Möglichkeit, einen porösen Metallträger zu verwenden, aber sie entwickeln oder veranschaulichen diese Idee nicht.

US 3 022 187 und GB 1 173 179 beschreiben poröse Metallträgermembranen, deren Poren mit einem mikroporösen, anorganischen, nichtmetallischen Material imprägniert sind.

Diese Erfindung basiert auf der Idee, eine Compositmembran zur Verfügung zu stellen, die einen porösen metallischen Träger und mindestens einen porösen anorganischen Film aus gesinterten, nichtmetallischen Teilchen umfaßt. Der Film wird von dem Träger getragen und überzieht eine Oberfläche davon. Das Eindringen des filmbildenden Materials in die Poren des Trägers würde zu ungleichmäßiger Dicke und einem dickeren Film als erwünscht führen. Der Film ist an den Träger gebunden und ist bei Raumtemperatur einer biaxialen Kompression ausgesetzt. Dieses Merkmal bewirkt den Vorteil, daß, wenn der Film zufälligerweise gespalten wird oder zerstört wird, der Riß nicht dazu tendiert, sich weiter auszubreiten und nicht notwendigerweise ein katastrophales Versagen der Membran als Filter entsteht.

In anderer Hinsicht stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen der beschriebenen Compositmembran zur Verfügung. Das Verfahren umfaßt das Anbringen eines Sols oder einer Suspension von Teilchen auf eine Oberfläche einer porösen Metallträgermembran unter Bildung einer Schicht, die im wesentlichen nicht in die Poren des Trägers eindringt. Der überzogene Träger wird anschließend erhitzt, wodurch die Teilchen der Schicht unter Ausbildung des

gewünschten, an den Träger gebundenen porösen Films teilweise gesintert werden.

Die Compositmembran ist plastisch ohne Rißbildung deformierbar. Eine Membran wird als "plastisch deformierbar ohne Rißbildung" bezeichnet, wenn sie plastisch deformiert werden kann, indem sie gebogen wird, wobei diese Deformation als "ohne Rißbildung" bezeichnet wird, wenn die sich ergebende Membran noch für die Trenn- und Filtrationsverfahren der betrachteten Art verwendbar ist. Jedwede Deformation beschädigt notwendigerweise mikroporöse Filme aus beispielsweise feuerfesten Oxiden. In den erfindungsgemäßen Membranen ist eine derartige Beschädigung enthalten und ist nicht von der Art, daß diese unbrauchbar gemacht werden. Im Unterschied hierzu können konventionelle Keramikmembranen überhaupt nicht plastisch deformiert werden.

Der Träger besitzt einen linearen Ausdehnungskoeffizienten, der mindestens so groß und wünschenswerterweise größer als der des mikroporösen Films ist. Dieses Merkmal hat die folgende Konsequenz. Die Compositmembran entsteht zuerst bei der erhöhten Temperatur, bei der sie erhitzt wird, wobei das Gel in einen mikroporösen anorganischen Film umgewandelt wird. Bei dem anschließenden Abkühlen schrumpft der Träger schneller als der Film, was bewirkt, daß der Film sich unter biaxialer Kompression befindet, d.h. Kompression in zwei Dimensionen in der Ebene des Films eher als senkrecht dazu. Als Ergebnis tendieren irgendwelche Risse, die sich in dem Film aufgrund von Beschädigung oder Deformation entwickeln, eher dazu sich zu schließen, als sich auszubreiten.

Der Träger ist aus Metall. Die Art des Metalls ist nicht sehr kritisch, da beinahe alle Metalle plastisch deformierbar sind und einen höheren linearen Ausdehnungskoeffizienten als feuerfeste Oxide aufweisen. Ein geeignetes Metall ist rostfreier Stahl. Der Träger kann verschiedene unterschiedliche Formen einschließlich eines gesinterten Metallpulvers annehmen.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt der Träger gesintertes Metall mit einer Durchschnittsporengröße von 1 bis 10 μm . Der Träger kann, muß aber nicht gänzlich aus gesinterten Metallteilchen bestehen. Ein kommerziell erhältliches Produkt umfaßt ein grobgewebtes Sieb aus rostfreiem Stahl, wobei die Zwischenräume mit gesinterten Metallteilchen ausgefüllt sind. Bei Trägern dieser Art sind die Poren im allgemeinen lang im Vergleich zu ihrem Durchmesser, und könnten, wenn Sol in sie eindringt, vollständig blockiert werden. Es ist deshalb notwendig, daß die Compositmembran so hergestellt wird, indem beispielsweise die Viskosität des Sols eingestellt wird, daß der mikroporöse Film eine Oberfläche des Trägers mit wenig oder ohne Eindringen in die Poren des Trägers überzieht. Es ist hier auch festgestellt worden, daß die Porengröße und Oberflächenrauheit des Trägers weniger wichtig sind, als man zuvor angenommen hatte, und Träger mit einer Durchschnittsporengröße von 5 bis 10 μm und/oder einer größeren Oberflächenrauheit als 2 μm sind geeignet.

Dieser Träger ist mit einem porösen Film aus gesinterten, nichtmetallischen Teilchen überzogen. Die porösen Filme umfassen diejenigen, die für Trennungs- und Filtrationsverfahren einschließlich Ultrafiltrations- und Mikrofiltrationsbereiche geeignet sind. Man nimmt im allgemeinen an, daß Ultrafiltration als das Zurückhalten

von Molekülen oder Teilchen mit dem Größenbereich von 20 nm bis 1 nm definiert ist ($1 \text{ nm} = 1 \text{ Nanometer} = 10^{-9} \text{ m}$). Eine alternative Möglichkeit, diesen Filtrationsbereich zu bezeichnen, besteht in der Umwandlung der Molekulargröße in das Molekulargewicht: Auf dieser Basis bedeutet es das Zurückhalten von Teilchen im Molekulargewichtsbereich von 300 000 bis 300. Man nimmt im allgemeinen an, daß Mikrofiltration den Größenbereich von 20 nm bis zu 2000 nm abdeckt (d.h. 0,02 bis 2 μm). Obwohl es keine kritische obere Grenze gibt, haben die porösen Filme vorzugsweise einen nicht größeren Durchschnittsporendurchmesser als die Poren des Trägers.

Die Filme können aus gesinterten, nichtmetallischen Teilchen, beispielsweise Titandioxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumdioxid, Bleizirkonattitanat (PZT), Siliciumdioxid, Mullit, feuerfesten Metalloxiden im allgemeinen und Mischungen daraus bestehen. Derartige Filme können mittels allgemein bekannter Techniken gebildet werden, indem eine Suspension aus den Teilchen oder ihren Vorläufern auf den Träger aufgebracht wird, die Suspension entwässert wird, und die sich ergebende Schicht auf eine Temperatur erwärmt wird, wobei die Teilchen teilweise sintern. Wenn die Teilchen von Submikrongröße sind, kann diese Technik das Auftragen eines Sols auf den Träger, das ~~Umwandeln des Sols in ein Gel und das Erwärmen des Gels~~ umfassen. Es ist notwendig, daß die Berührungsfläche zwischen den Teilchen und den Oberflächen des Trägers ausreichend groß ist, damit diese aneinanderhaften, so daß die Filme an den Träger gebunden sind. Diese Anforderung macht eine obere Grenze im Hinblick auf die erlaubte Teilchengröße erforderlich.

Wenn der Film aus einer Suspension gebildet ist, kann diese 60 bis 95 Gew.%, vorzugsweise 75 bis 90 Gew.% relativ größerer Teilchen umfassen, wobei der Rest aus sehr viel kleineren Teilchen besteht. Die größeren Teilchen können eine Durchschnittsgröße im Bereich von 0,5 bis 50 μm , insbesondere 1 bis 10 μm aufweisen, welche ausgewählt wird, um Filme mit Poren der gewünschten Größe herzustellen. Die kleineren Teilchen können eine Durchschnittsgröße im Bereich von 4 nm bis 1 μm aber nicht mehr als das 0,1 fache der Größe der größeren Teilchen aufweisen. Die kleineren Teilchen wirken als Sinterhilfe, sie ermöglichen, daß der Film bei niedrigeren Temperaturen, als es ansonsten möglich wäre, gesintert werden kann. Sie verbessern auch die Adhäsion zwischen den Filmen und dem Träger. Die Anteile der kleineren Teilchen sollten nicht so groß sein, als daß sie die Poren zwischen den größeren Teilchen wesentlich blockieren.

Eine Ausführungsform gemäß der Erfindung umfaßt die Verwendung eines kolloidalen Sols aus einem anorganischen Material (beispielsweise einem Keramikoxid) oder einer Lösung aus einem polymeren Vorläufer für ein anorganisches Material (wie beispielsweise ein Keramikoxid) für den Träger. Das kolloidale Sol kann mittels bekannter Maßnahmen aus einem anorganischen Oxidpulver, wie beispielsweise einem Oxid der zuvor genannten Elemente hergestellt werden. Insbesondere wird das kolloidale Sol oder die polymere Lösung mittels Hydrolyse eines Metallalkoxids hergestellt. Beispielsweise können Böhmitsole unter Verwendung der in dem US Patent Nr. 3 944 658 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Gemäß diesem Verfahren wird ein Aluminiumalkoxid in einem Überschuß von auf 80°C gehaltenem Wasser hydrolysiert und anschließend unter Bildung eines klaren, transparenten Sols mit einer Säure peptisiert. Das

Sol besteht aus kolloidalen Teilchen von stabilem, kristallinem Aluminiummonohydrat, $\text{AlO}(\text{OH})$, welche in der wäßrigen Phase dispergiert sind. Das auf diese Weise hergestellte Sol enthält üblicherweise etwa 30 gl^{-1} Aluminiumwerte ausgedrückt als Al_2O_3 , und kann auf die gewünschte Konzentration zum Überziehen durch Verdünnung mit Wasser oder Verdampfung eingestellt werden. Es können Überzüge mit Solen der Konzentration bis zu 190 gl^{-1} , vorzugsweise 10 gl^{-1} bis 90 gl^{-1} im Hinblick auf Aluminiumwerte, ausgedrückt als Al_2O_3 , erreicht werden. Die Sole können hydrothermal unter Zunahme der Teilchengröße und somit Viskosität behandelt werden. Eine übliche Behandlung würde es sein, 3 h bei 200°C in einem Autoklaven zu erhitzen. Als Alternative können -Ti-O-Ti-Polymerlösungen unter Verwendung eines Verfahrens, das ähnlich zu dem in dem Artikel von C. J. Brinker und M. S. Harrington in Solar Energy Materials, 1981, Band 5, 159-172 beschrieben ist, hergestellt werden, wobei ein Titanalkoxid teilweise in einer alkoholischen Lösung bei Raumtemperatur in Anwesenheit eines Säurekatalysators unter Bildung einer stabilen -Ti-O-Ti-Polymerlösung hydrolysiert wird. Die auf diese Weise hergestellte Lösung enthält üblicherweise etwa 10 bis 30 gl^{-1} Titanwerte ausgedrückt als TiO_2 und kann auf die gewünschte Konzentration zum Überziehen durch Verdampfung des Lösungsmittels oder weitere Verdünnung mit Alkohol eingestellt werden. Das Sol oder die Lösung kann auf den Träger in frisch konzentriertem Zustand aufgebracht werden oder im Hinblick auf die Vergrößerung der Viskosität vor dem Aufbringen gealtert werden. Die Kontrolle der Filmdicke der Compositmembran kann teilweise durch Kontrolle der Konzentration und Viskosität des Sols vor dem Aufbringen durchgeführt werden.

Wenn der poröse Film von einem Sol abstammt, hat der den Träger überziehende poröse Film vorzugsweise eine im wesentlichen einheitliche Dicke von 0,05 bis 10 μm , bevorzugter 0,1 bis 5 μm . Oberhalb von 10 μm Dicke besteht das Risiko der "Rißbildung" in dem porösen Film. Je dicker der poröse Film ist, desto geringer ist der erhaltene Flüssigkeitsfluß dadurch bei der Filtration, und aus diesem Grund wird eine bevorzugte maximale Grenze auf 2 μm gesetzt.

Wenn der Film von einer Suspension abstammt, steht die minimale Filmdicke mit der Teilchengröße in Verbindung und ist üblicherweise das dreifache der Durchschnittsteilchengröße (ausgenommen irgendeine Sinterhilfe).

Die Filme enthalten Poren von im wesentlichen einheitlicher Porengröße, und sind vorzugsweise im wesentlichen frei von Rissen und kleinen Löchern. Die Durchschnittsporengröße liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 nm bis 5 μm , ist aber geringer als die des Trägers, vorzugsweise 3 nm bis 1 μm , und es fehlen vorzugsweise im wesentlichen Poren mit einer Durchschnittsgröße von mehr als der zweifachen Durchschnittsgröße.

Es sind verschiedene Techniken bekannt, um zu verhindern, daß das Sol oder die Suspension in die Poren des Trägers eindringt. Eine Lösung (beschrieben in der kanadischen Patentschrift 1 196 873) besteht darin, ein organisches Bindemittel in den Poren des Trägers zur Verfügung zu stellen, entweder durch den gesamten Träger hindurch oder alternativ auf der Oberfläche, auf die das Sol oder die Suspension aufgebracht wird. Der überzogene Träger wird anschließend erhitzt, wodurch das organisch Bindemittel

sich verflüchtigt oder abbrennt, und die Teilchen der Überzugsschicht teilweise gesintert werden. Eine andere Lösung (beschrieben in GB-A-1 592 171) umfaßt das Aufbringen eines nichtporösen flüchtigen Films auf die Rückseite der Trägermembran vor dem Auftragen des Sols oder der Suspension aus den Teilchen auf die vordere Oberfläche. Die in den Poren des Trägers eingefangene Luft verhindert das Eindringen des Sols oder der Suspension. Beim Erhitzen wird die flüchtige Schicht leicht verflüchtigt oder von der Rückseite abgebrannt.

Es ist jedoch nicht notwendig, den Träger auf diese Weise unporös zu machen. Darüberhinaus ist es, um das Eindringen des Sols oder der Suspension zu verhindern, möglich, die Viskosität zu erhöhen. Dieses kann einfach durch Hinzufügen einer relativ viskosen mischbaren organischen Flüssigkeit durchgeführt werden. Alternativ kann eine relativ viskose, relativ hoch siedende Flüssigkeit, beispielsweise ein Polymer wie Polyvinylalkohol oder ein Polyol wie Ethylenglycol oder Glycerin hinzugefügt werden, und anschließend erhitzt werden, wodurch etwas oder die gesamte weniger viskose Flüssigkeit entfernt wird, jedoch das Sol oder die Suspension aus anorganischem Material nicht zersetzt wird.

Die Hinzugabe eines Bindemittels kann hilfreich sein, insbesondere in den Fällen, in denen das Sol oder die Suspension die ziemlich groben Poren des Trägers überbrücken muß. Für diesen Zweck können verschiedene Materialien einschließlich Polyvinylalkohol und Methylzellulose verwendet werden. Zusätzlich zum Verdicken des Sols oder der Suspension kann ein Material dieser Art als filmbildendes Bindemittel wirken oder kann, insbesondere im Fall der Methylzellulose, als

Benetzungsmittel wirken. Geeignete Konzentrationen werden leicht experimentell bestimmt und liegen wahrscheinlich im Bereich von 10 bis 50 g l⁻¹.

Das Hinzufügen eines oberflächenaktiven Mittels zu dem Sol oder der Suspension vor dem Auftragen hilft bei der Bildung dünner einheitlicher Schichten. Nichtionische oberflächenaktive Mittel, wie beispielsweise Nonidet (von BDH Chemicals geliefertes Octylphenylethylenoxid-Kondensat) oder Methocel (von Dow Chemical Company geliefertes Methylcellulosepolymer), welche üblicherweise in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew.% hinzugegeben werden, können zu dünneren Schichten, als ansonsten erhalten werden, führen.

Die Schichten können auf dem Träger durch Ablagerung eines konzentrierten Sols oder einer Suspension mit anschließender Lufttrocknung gebildet werden. Es können verschiedene Techniken einschließlich Bürsten, Sprühen, Eintauchen, Rotationsüberziehen, elektrophoretische und thermophoretische Techniken für das Aufbringen des Sols auf den Träger verwendet werden. Es kann Sprühüberziehen unter Verwendung eines Aerosolverfahrens verwendet werden. Ein gesinterter Träger wird vertikal suspendiert, wodurch ermöglicht wird, daß überschüssiges Sol abläuft, und das Sprühen wird durchgeführt, bis eine vollständige Bedeckung der Oberfläche erreicht ist.

Für die Herstellung von rotationsüberzogenen Compositmembranen kann ein gesinterter Träger horizontal an die Platte einer kommerziell erhältlichen Rotationsüberzugseinheit befestigt werden. Eine bekannte Menge des konzentrierten Sols oder der Suspension wird auf die Trägeroberfläche aufgebracht, und man läßt sie darauf

während einer vorbestimmten Zeitdauer, üblicherweise bis zu 60 sek, liegen. Der Überschuß wird durch Rotieren des überzogenen Trägers entfernt, üblicherweise mit einer Geschwindigkeit von 200 bis 2000 U/min. Die Dicke des Films wird mittels der Konzentration und des Alters des Sols oder der Suspension, der Verweilzeit auf der Trägeroberfläche und der Rotationsgeschwindigkeit und Rotationszeit kontrolliert.

Das Sol oder die Suspension können ein Pulver, wie beispielsweise flammenhydrolysiertes Aluminiumoxid oder Graphit als Rißinhibitor umfassen.

Der frischüberzogene Träger wird anschließend erhitzt, wodurch die Schicht in einen mikroporösen, feuerfesten Film umgewandelt wird. Beispielsweise wird durch Erwärmen einer Böhmitgelschicht in eine mechanische stabile $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur umgewandelt. Die Erwärmungsbedingungen sind für die Erfindung nicht kritisch und können übliche sein, wobei zu beachten ist, daß Wärmeschock zu vermeiden ist, welcher zur Bildung von Rissen oder kleinen Löchern führen könnte. Ein üblicher Plan für das Erhitzen einer Böhmitgelschicht könnte sein: (a) Erwärmen um 50°C pro h auf 200°C mit anschließender 15 min isothermischer Behandlung bei 200°C , (b) anschließendes Erwärmen um 200°C pro h auf 450 bis 650°C mit anschließendem 15 min isothermischen Verweilen, (c) Abkühlen um 50°C pro h auf Raumtemperatur. Der erste Teil des Erwärmungsplans bis zu 200°C dient dazu, absorbiertes Wasser zu entfernen; durch die zweite Stufe auf 450 bis 650°C wird gebundenes Wasser entfernt, jedwedes Bindemittel abgebrannt und das $\gamma\text{-AlOOH}$ in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ umgewandelt. Diese Umwandlung tritt bei Temperaturen um oder oberhalb 390°C auf. Letztendlich sintern die einzelnen isolierten Teilchen aus Aluminiumoxid zusammen, eventuell

werden sie vollständig dicht, wenn eine ausreichend hohe Temperatur erreicht wird. Bei hohen Temperaturen brennen organische Bindemittel heraus und hinterlassen Lücken, welche zur Porösität führen. Falls diese nicht erwünscht sind, kann es vorzuziehen sein, einen letzten Überzug aus einem Sol, welcher nicht irgendein organisches Bindemittel enthält, aufzubringen.

Beim Abkühlen auf Raumtemperatur zieht sich der Metallträger mehr zusammen als der poröse Film (beispielsweise feuerfestes Oxid). Die physikalischen Dimensionen des porösen Films wurden bei der Sintertemperatur definiert und denjenigen des Trägers bei dieser Temperatur angepaßt. Solange wie der Film ausreichend gut gebunden ist, so daß er sich nicht abschält, ist die größere Beanspruchung des Films kompressiv, eine ideale Situation im Hinblick auf eine Keramikstrukturkomponente. Wenn somit der poröse Film bei der Anwendung einer hohen Druckdifferenz ausgesetzt ist, wird er nur unter Spannung belastet, wenn die ursprüngliche kompressive Vorbelastung, welche vorhergesagt und im voraus kontrolliert werden kann, auf einen ausreichenden Grad abgefallen ist.

Die folgenden Vorteile sollten für verschiedene Ausführungsformen der Erfindung angeführt werden:

- a) Die Compositmembranen sind plastisch ohne Rissbildung deformierbar, und es ist deshalb weniger wahrscheinlich, daß sie an Handhabungsmißbrauch leiden.
- b) Obwohl Mängel bei aus feuerbeständigen Oxiden gebildeten porösen Filmen unvermeidbar sind, setzen sich diese Mängel nicht fort, weil sich der mikroporös Film

eher unter longitudinaler Kompression bei Raumtemperatur als unter Spannung befindet.

c) Träger aus gesintertem Metall sind billig im Vergleich zu Keramikträgern.

d) Metallträger werden leicht, beispielsweise durch Anschweißen, Umschlagen oder Löten an einer festen metallischen Trägerstruktur befestigt, entweder vor oder nach Aufbringen des mikroporösen Film.

e) Plastisch deformierbare Träger können so profiliert werden, daß sie Wirbel in der Flüssigkeit, die filtriert wird, erzeugen, wodurch somit Blockade vermieden wird, wie beispielsweise in dem US-Patent Nr. 4 075 091 beschrieben.

f) Metallträger sind elektrisch leitfähig, und poröse Filme können elektrisch leitfähig gemacht werden, indem beispielsweise ein dotiertes Titandioxidsol verwendet wird oder indem eine kleinere Menge Graphit oder ein anderer gepulverter Leiter in sie eingebracht werden.

g) Die Compositmembranen werden leicht durch Hitze oder auf andere Weise sterilisiert und besitzen ausgezeichnete chemische Beständigkeit. Diese Merkmale machen sie besonders für die Verwendung als Filter, beispielsweise in der Nahrungs- und chemischen Industrie, geeignet.

Die Erfindung wird durch die nachfolgende experimentelle Arbeit gestützt.

Beispiel 1

Materialien

A) Substanzen

Gesinterte rostfreie Stahl-Membranen mit einer Porengröße von $\sim 2 \mu\text{m}$ wurden von Pall Porous Metal Products in Form von Lagen $0,5 \text{ m} \times 0,2 \text{ m} \times 140 \mu\text{m}$ dick erhalten.

Die Substrate wurden für das Überziehen durch 15 min Vorerhitzen in einer Lösung aus 7 Teilen Natriumdichromat, 7 Teilen Schwefelsäure und 400 Teilen Wasser bei 70°C hergestellt. Dieses ist eine Standardvorbehandlung für die Adhäsivbindung von rostfreien Stählen.

B) Solcomposit und Konzentration

Böhmitsole der Konzentration 30 gl^{-1} wurden wie beschrieben hergestellt. 500 ml Anteile der Sole wurden hydrothermal bei 200°C 3 h in einem Autoclaven mit 2 l Kapazität verarbeitet. Die 90 gl^{-1} Sole wurde durch thermische Einengung (bei 80°C) der hydrothermal verarbeiteten 30 gl^{-1} Sole hergestellt.

C) Bindemittelzusammensetzung

Es wurden Polyvinylalkohol- (PVA) und Methylzellulose- (Methocel) Bindemittel in Form von Pulvern erhalten.

Experimentelles Verfahren

i) Bestimmung der optimalen Bindemittelzusammensetzung und Konzentration.

Die Bindemittel wurden mit Wasser verdünnt und zu Böhmitsolen der Konzentration 30 gl^{-1} oder 90 gl^{-1} Aluminiumoxid gegeben. Das über die Sole mit den Bindemitteln eingeführte überschüssige Wasser wurde durch Verdampfen entfernt.

Eine minimale Bindemittelzugabe von 10 % zu dem 90 gl^{-1} Sol war erforderlich, um einen bemerkenswerten Anstieg der Viskosität zu erzielen. Eine Zugabe von mehr als 50 % Bindemittel führte zur Gelbildung. Es wurde festgestellt, daß optimale Bindemittelzugaben -18 % für das 90 gl^{-1} Sol waren und -40 % für das 30 gl^{-1} Sol. Beide Bindemittel wurden für die weitere Untersuchung ausgewählt, da ihre Wirkung im Hinblick auf die Solviskosität ähnlich war.

Böhmit-Sole mit der Konzentration 30 gl^{-1} und 90 gl^{-1} mit oder ohne Bindemittel wurden erfolgreich durch Sprühauftragen als dünne Filme auf poröse Pallmetallfilter abgelagert. Mehrfaches Aufsprühen mit bis zu 5 Überzügen war erforderlich, um einen vollständigen Überzug zu gewährleisten. Die erhaltene maximale Filmdicke betrug $10 \text{ }\mu\text{m}$. Oberhalb davon bildete dieser Film Risse.

Im Anschluß an das Auftragen wurden die in den Metallsubstraten gebildeten Sol-Gelfilme im Gelzustand unter Verwendung von optischer und Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) untersucht. Die Composites wurden unter Verwendung des nachfolgenden Heizplans gegläht: Erwärmen um

50°C/h auf 200°C, einstündiges Belassen, Erwärmen um 50°C/h auf 450°C, einstündiges Belassen, anschließende langsame Ofenabkühlung auf Raumtemperatur. Die geglühten Proben wurden im Hinblick auf ihre Überzugsintegrität und Dicke unter Verwendung optischer Mikroskopie und REM untersucht und wiederholt überzogen und geglüht, wenn Risse beobachtet wurden.

Aus der Tatsache, daß das Röntgenbeugungsdiagramm verzerrt ist, ist es möglich, herzuleiten, daß der den Träger überziehende anorganische Film unter longitudinaler Kompression stand. Dieses Merkmal könnte gezeigt werden, indem der Träger abgelöst wird, und das Einrollen der Compositmembran beobachtet wird.

Beispiel 2

Ein Stück aus porösem, rostfreiem Pallstahl wurde durch 15 min Eintauchen in eine Lösung aus 7 Teilen Natriumdichromat, 7 Teilen Schwefelsäure und 400 Teilen Wasser bei 71°C vorbehandelt. 500 ml eines Böhmitsols mit der Konzentration 30 g/l wurden hydrothermal 3 h bei 200°C in einem 2 l Hydrothermal — Autoklaven verarbeitet. Flammenhydrolysiertes Aluminiumoxidpulver wurde zu dem Sol bis zu einer Konzentration von 50 Gew.-% gegeben. Das Sol wurde auf die Oberfläche des Pallmetallfilters unter Verwendung eines Aerosolverfahrens sprühaufgetragen. Die Ablagerung wurde fortgesetzt, bis eine vollständige Bedeckung des Metallfilters aufgetreten war. Man ließ das Sol gelieren, und das Überzugsverfahren wurde wiederholt. Die Compositmembran wurde durch Erhitzen in Luft unter Verwendung des nachfolgenden Heizplans geglüht: 50°C/h auf

200°C; einstündiges Belassen; 50°C/h auf 450°C;
einstündiges Belassen; Ofenabkühlung auf Raumtemperatur.

Eine Probe des Materials mit 25 mm Durchmesser wurde in einem Behälter mit einem Viton O-Ring verschlossen. Auf die diese Weise trennte die Membran zwei Kammern, wobei jede von ihnen eine einzelne Öffnung aufwies. Heliumgas wurde anschließend unter Druck in eine Kammer eingeleitet; es diffundierte durch die Keramikmembran und trat aus der anderen Kammer durch ein Nichtumkehrventil aus. Es wurde die Heliumgasfließgeschwindigkeit im Bereich von 10 ml bis 100 ml/min, normiert auf Standardtemperatur und Druck kontrolliert. Dies wurde unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen Mengenflußkontrollgerätes durchgeführt. Der für die Aufrechterhaltung der Einstellfließrate benötigte Druckabfall über die Membran wurde anschließend mit einem Differentialdruckmeßgerät gemessen. Indem der Differentialdruck graphisch gegen die Fließrate für beide Proben aufgetragen wurde, und lineare Beziehungen, die durch den Ursprung über den gesamten Bereich der Fließraten verliefen, erhalten wurden, wurde gezeigt, daß es keinen bedeutenden Verlust an Heliumgas um den O-Ringverschluß herum gab. Aus dem Durchführen von Wiederholungsexperimenten und dem Erhalt identischer Ergebnisse innerhalb üblicher experimenteller Abweichungen wurde geschlossen, daß die Proben keine Rißbildung der keramischen Komponente während des ersten Tests erlitten hatten. Dieses wurde durch Lichtmikroskopieuntersuchung der Proben, nachdem sie aus der Experimentzelle entfernt worden waren, bestätigt. Die Temperatur, bei der das Experiment durchgeführt wurde, betrug 40°C, und der wirksame Durchmesser für die Gaspermeation betrug 22 mm.

Das Ergebnis des Tests war folgendes; angegeben in Fließeinheiten pro Einheit Druckdifferenz über jede Membran.

Beispiel 2 - 940 ml/min/cm²/bar

Beispiel 3

Eine Probe aus poröser rostfreier Pallstahlmembran wurde gemäß dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren vorbehandelt. Die Membran wurde durch Sprühen unter Verwendung eines Aerosolverfahrens mit einer Mischung aus 30 gl⁻¹ hydrothermalverarbeitetem Böhmitsol und 20 gl⁻¹ Polyvinylalkohol überzogen, bis eine vollständige Beschichtung der Membran durch das Sol erreicht war. Wärmebehandlung unter Verwendung des in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Plans ergab eine Compositmembran, die ein Metallsubstrat mit einem dünnen Sol-Geloberflächenfilm mit einer Dicke von weniger als 10 µm umfaßte. Die Membran wurde plastisch deformiert, indem mittels 20°C permanenter Deformation um eine zylindrische Hülse mit einem Radius von 3 mm gebogen wurde, so daß der Sol-Gelfilm auf der konvexen Oberfläche der Membran war. Rasterelektronenmikroskopie des deformierten Bereiches ergab kurze, feine Risse in dem Sol-Gelfilm entlang dem Rücken der Verbiegung. Der Sol-Gelfilm blieb gut auf dem Metallsubstrat haften, und es trat kein Abblättern des Films auf.

Beispiel 4

Eine Probe einer porösen rostfreien Pallstahlmembran wurde gemäß dem in Beispiel 3 beschriebenen Verfahren vorbehandelt, überzogen und wärmebehandelt. Die Membran wurde plastisch deformiert, indem durch 5' permanente Deformation um eine Hülse mit Radius 10 mm gebogen wurde, so daß der Sol-Film sich auf der konkaven Oberfläche der Membran befand. Rasterelektronenmikroskopie des deformierten Bereichs ergab kein Anzeichen von Rißbildung oder Entfernung des Sol-Gelfilms.

Röntgenstrahluntersuchungen ergeben, daß die porösen Filme der Compositmembranen aller Beispiele sich unter biaxialer Kompression bei Raumtemperatur befinden.

Beispiel 5

8 g $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ wurden in 25 ml H_2O gelöst und weiterhin mit Wasser auf 90 ml verdünnt, wodurch eine Lösung mit einer Äquivalentkonzentration von $38 \text{ gl}^{-1} \text{ SnO}_2$ erhalten wurde. 4,2 ml dieser Lösung wurden zu 21 ml Indiumsol, welches gemäß dem britischen Patent 1 351 113 hergestellt war, hinzugegeben, auf $84,6 \text{ gl}^{-1} \text{ In}_2\text{O}_3$ konzentriert. Dieses dotierte Sol wurde als Mischung A bezeichnet. Eine Mischung mit identischer Zusammensetzung, Mischung 3, mit einem Gesamtvolumen von etwa 1 l, wurde unter den folgenden Bedingungen sprühgetrocknet: Einlaßtemperatur 200°C , Auslaßtemperatur 90°C , Sprühgeschwindigkeit 2,5 l/h. Dieses ergab 104 g sprühgetrocknetes Pulver, welches 73 Gew. % gemischte Oxide mit einer Teilchengröße von weniger oder gleich $15 \mu\text{m}$ enthielt.

Nach Glühen bei 500°C wurde das sprühgetrocknete Pulver 24 h in einer Kugelmühle gemahlen, wodurch die Teilchengröße auf weniger als 0,5 µm vermindert wurde. 23,9 g dieses Pulvers wurden zu der Mischung A hinzugegeben, wodurch eine Zufuhrdispersion, die 93 % Feststoffe enthielt, mit einer Viskosität von 54 Centipoise und einer Konzentration von 923 g l⁻¹ gemischter Oxide erhalten wurde.

Die Zufuhrdispersion wurde auf eine poröse Membran aus rostfreiem Stahl (Porengröße 2 bis 6 µm), welche gereinigt und durch 16 h Eintauchen in eine Lösung aus Natriumdichromat, Schwefelsäure und Wasser vorbehandelt war, aufgesprüht. Durch 2 h Hitzebehandlung (die überzogene Membran wurde erhitzt und um 50°C/h abgekühlt) bei 800°C an Luft wurde die Beschichtung in einen mikroporösen Indium-Zinnoxidfilm mit einer Dicke von weniger oder gleich 10 µm umgewandelt. Die Porengröße der Beschichtung betrug weniger als 0,1 µm, und sie zeigte eine elektrische Leitfähigkeit nach Wärmebehandlung in Luft von 10 (Ohm cm)⁻¹.

Beispiel 6

6 g Methylzellulose wurden in 75 ml destilliertem und entionisiertem Wasser gelöst. 47,25 g dieser Mischung wurden mit 52,75 g Wasser, 31,5 g Zirkonoxidpulver mit einer Durchschnittsteilchengröße von weniger als 2 µm und 3,5 g Zirkonoxidpulver mit einer Durchschnittsteilchengröße von weniger als 0,2 µm vereinigt. Die auf diese Weise gebildete Aufschlemmung wurde 3 h in einer Kugelmühle gemahlen. Scheiben mit 25 mm Durchmesser wurden aus einer Lage mikroporös r Membran aus rostfreiem Stahl geschnitten

(2 μm nominale Porengröße, Mott Metallurgical Corporation). Die Scheiben wurden durch 30 sek Eintauchen in eine 5%ige Lösung aus Natriumsilicat vorbehandelt, wobei anschließend luftgetrocknet wurde. Es wurde zum Überziehen der Scheiben mit Keramikaufschlemmung ein Bürstenstreichverfahren verwendet.

Nach dem Überziehen wurden die Scheiben luftgetrocknet. Um einen vollständigen Überzug zu gewährleisten, wurde das Auftrageverfahren wiederholt. Einstündige Wärmebehandlung bei 950°C ergab eine Compositmetallkeramikstruktur, wobei die Keramikaufschlemmung gut an den Metallscheiben haftete. Die Membran wurde mittels optischer Mikroskopie und REM untersucht, welche zeigten, daß die Beschichtung vollständig war und 30 μm dick war.

EP 89 305 -213.457 635 u5/kt

Patentansprüche

1. Compositmembran, umfassend einen porösen Träger und mindestens einen porösen anorganischen Film aus gesinterten nichtmetallischen Teilchen, der von dem Träger getragen wird und eine Oberfläche davon überzieht, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Träger aus Metall ist, wobei sich der Film bei Raumtemperatur unter biaxialer Kompression befindet, und die Membran ohne Rißbildung plastisch deformierbar ist.
2. Compositmembran nach Anspruch 1, wobei der anorganische Film mittels einer Sol-Geltechnik gebildet ist.
3. Compositmembran nach Anspruch 2, wobei der Film eine Dicke von 0,05 bis 10 µm aufweist.
4. Compositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Träger gesintertes Metall mit einer Durchschnittsporengröße von 1 bis 10 µm umfaßt.

5. Compositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Film eine Durchschnittsporengröße von 0,5 nm bis 5 μ m aber weniger als der Träger aufweist.
6. Compositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Film aus Aluminiumoxid ist.
7. Verfahren zum Herstellen der in einem der Ansprüche 1 bis 6 beanspruchten Compositmembran, wobei das Verfahren umfaßt: Zuverfügungstellen einer porösen Metallträgermembran, Aufbringen eines Sols oder einer Suspension aus Teilchen auf eine Oberfläche davon unter Ausbildung einer Schicht darauf, die im wesentlichen nicht in die Poren des Trägers eindringt, und Erwärmen des beschichteten Trägers unter teilweiser Sinterung der Teilchen der Schicht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Oxid- oder hydratisierte Oxidsol auf eine Oberfläche der Membran aufgebracht wird und dort in ein Gel umgewandelt wird, welches getrocknet und erwärmt wird, wodurch es in den porösen anorganischen Film umgewandelt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem eine Suspension aus 60 bis 95 Gew.% relativ größerer Teilchen und dementsprechend 40 bis 5 % relativ kleinerer Teilchen, welche als Sinterhilfe wirken, verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, bei dem der Träger vor dem Aufbringen des Sols oder der Suspension in die gewünschte Form geformt oder profiliert wird.